



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 42 37 602 A 1

(51) Int. Cl. 5:  
**H 01 M 8/12**  
H 01 M 8/04  
H 01 M 4/86

(21) Aktenzeichen: P 42 37 602.5  
(22) Anmelddatum: 6. 11. 92  
(43) Offenlegungstag: 11. 5. 94

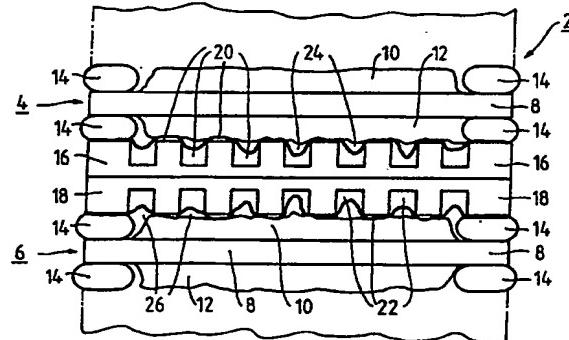
DE 42 37 602 A 1

(71) Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:  
Brückner, Belinda, 8503 Altdorf, DE; Gajewski, Wolfgang, Dr., 8520 Erlangen, DE; Greiner, Horst, 8520 Erlangen, DE; Schnöller, Manfred, Dr., 8048 Haimhausen, DE; Ivers-Tiffée, Ellen, Dr., 8000 München, DE; Wersing, Wolfram, 8048 Kirchheim, DE; Jansing, Thomas, 5060 Bergisch Gladbach, DE; Marthens, Thomas, Dr., 5068 Odenthal, DE; Landes, Harald, Dr., 8501 Rückersdorf, DE; Schießl, Markus, 8013 Haar, DE

(54) Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stapel und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Bei der Fügung eines Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stapels tritt grundsätzlich das Problem einer großflächigen Kontaktierung der Grenzflächen-Elektrode - bipolare Platte auf. Infolge der Restwelligkeit von Elektrolyt und darauf aufgebrachten Elektroden und der daraus resultierenden Ausbildung von schlecht elektrisch leitenden Interdiffusions-schichten an Kontaktlücken, sinkt infolge des daraus resultierenden Anstiegs des Innenwiderstandes des Stapels der Gesamtwirkungsgrad.  
Zur Behebung dieses Mangels ist erfahrungsgemäß vorgesehen, daß bei einem Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stapel (2) mindestens eine Funktionsschicht (20, 22) vorgesehen ist, die zwischen Elektrode (10, 12) und bipolarer Platte (16, 18) angeordnet und im Bereich der Betriebstemperatur des Stapels (2) elektronisch leitend und leicht verformbar ist.  
Die Erfindung ist bei allen Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stapeln einsetzbar.



DE 42 37 602 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 019/160

8/43

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel und auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Stapels.

Eine Hochtemperaturbrennstoffzelle (HTBZ) – auch solid oxide fuel cell (SOFC) genannt – eignet sich infolge der relativ hohen Betriebstemperaturen, die im Bereich von 800 bis 1100° C liegen, dazu, außer Wasserstoffgas und Kohlenmonoxid auch Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Erdgas oder flüssig speicherbares Propangas, mit Sauerstoff oder Luftsauerstoff elektrochemisch umzusetzen. Durch Zusatz von Wasserdampf zum Brennstoff kann bei den hohen Temperaturen jede Rußbildung vermieden werden.

Hochtemperaturbrennstoffzellen sind beispielsweise aus dem Fuel Cell Handbook, Appelby and Foulkes, New York 1989, bekannt. Solche Hochtemperaturbrennstoffzellen sind üblicherweise planar aufgebaut. Dabei wird ein temperaturbedingt fester Elektrolyt in Form eines dünnen Plättchens, das im wesentlichen aus Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid besteht, zwischen den Elektroden angeordnet. Diese Anordnung wird auch Elektroden-Elektrolytanordnung genannt. Die Elektroden, d. h. die Anode und die Kathode, liegen auf gegenüberliegenden Seiten am Elektrolyten an oder sind auf diesem aufgesintert. Die Anode besteht üblicherweise aus einem porösen Nickel-Zirkonoxid-Cermet, das für die obengenannten Reaktanten gasdurchlässig ist. Die Kathode besteht üblicherweise aus einem Perowskit der Lanthan-Strontium-Manganate, der ebenfalls wie die Anode porös und für die Oxidanten durchlässig ist. Der Elektrolyt ist so ausgelegt, daß er selbst bei den hohen Betriebstemperaturen gasundurchlässig und Sauerstoffionen-leitend ist.

Außen an den beiden Elektroden liegen metallische oder keramische Platten, sogenannte bipolare Platten oder Endplatten, an. Sie bestehen aus einem gut elektrisch leitenden Material und weisen Versorgungskanäle, sogenannte Rillenfelder, für die Zuleitung eines sauerstoffhaltigen Gases an die Kathode und eines Brennstoffes an die Anode sowie für die Abführung eines Oxidationsproduktes, wie z. B. Wasser oder Kohlendioxid, auf. Diese bipolaren Platten oder Endplatten kontaktieren die Elektroden und stützen dabei mit den Rändern der Rillen die Elektroden der Festelektrolytplättchen ab. Oft sind sie an ihren Rändern mit Durchbrüchen zur Gaszuleitung und Gasableitung versehen.

Ein Stapel von Hochtemperaturbrennstoffzellen ist üblicherweise aus abwechselnd aufeinander gestapelten Festelektrolytplättchen mit darauf aufgebrachten Elektroden, Fensterfolien und bipolaren Platten aufgebaut. Hierbei bestehen die Fensterfolien aus dem gleichen Material wie die bipolaren Platten und haben etwa die Stärke der auf den Festelektrolytplättchen aufgesinterten Elektroden. Sie sind zwischen den bipolaren Platten und den Festelektrolytplättchen eingesetzt. Sie dienen dazu, die Elektrolytplättchen mitsamt den Elektroden und einem sie umgebenden Rahmen über die jeweiligen Randbereiche gasdicht miteinander zu verbinden. Zugleich dichten die Fensterfolien über den Rand der Elektrolytplättchen und über den die Elektrolytplättchen umgebenden Rahmen die anoden- und kathodenseitigen Gasräume gegeneinander und zu den Durchbrüchen im Rahmen ab. Der die Elektrolytplättchen umgebende Rahmen, die bipolaren Platten und die Fensterfolien sind in einem Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel unter Zwischenschaltung eines über der Betriebs-

temperatur schmelzenden Lotes miteinander gasdicht verlötet. Bei diesem Verfahrensschritt, auch Fügung (Dichtung) des Stapels genannt, kann die Temperatur kurzzeitig 1300°C erreichen.

Um den Innenwiderstand eines Brennstoffzellenstapels möglichst gering zu halten, ist ein besonderer Augenmerk auf eine hinreichend gute flächige elektrische Kontaktierung der einzelnen plattenförmigen Elemente des Stapels zu legen. Hierbei stellt im besonderen eine hinreichend gute flächige Kontaktierung der Elektroden und der bipolaren Platten ein besonderes Problem dar, das sich nachteilig auf den Übergangswiderstand zwischen der Elektrode und der bipolaren Platte auswirken kann. Durch die Restwelligkeit der Festelektrolytplättchen und die Dickenschwankungen der Elektroden erfolgt der Kontakt zwischen Elektroden-Elektrolytanordnung und bipolarer Platte nur auf einem Teil der Elektrodenfläche. An den übrigen Stellen bleiben Spalten im Bereich einiger 10 µm. Des weiteren bilden sich bei dem Überströmen von heißen Reaktanten über die metallische bipolare Platte schlecht leitende Deckschichten. Außerdem können sich durch die Diffusion von Elementen aus der bipolaren Platte in die Elektroden oder aus den Elektroden in die bipolare Platten ebenfalls schlecht leitende Interdiffusionsschichten ausbilden. Des weiteren kann die Interdiffusion zu einer Beeinträchtigung der elektrochemischen Eigenschaften der Brennstoffzellen führen. Infolge der obengenannten Fakten hat sich bisher der Innenwiderstand des gesamten planaren Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels beim Betrieb erhöht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, die es erlauben, die Elektrode und die bipolare Platte großflächig zu kontaktieren und dadurch den Übergangswiderstand sowie den auch daraus resultierenden Innenwiderstand des Brennstoffzellenstapels möglichst klein zu halten.

Bezüglich des Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mindestens eine Funktionsschicht vorgesehen ist, die zwischen einer Elektrode und einer daran anliegenden bipolaren Platte angeordnet ist und im Bereich der Betriebstemperatur des Stapels elektronisch leitend und leicht verformbar ist.

Bezüglich des Verfahrens wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß vor der Fügung (Dichtung) des Stapels zwischen Elektrode und bipolarer Platte eine Funktionsschicht eingebracht wird.

Hierdurch wird erreicht, daß nach der Fügung des Stapels ein großflächiger Kontakt zwischen Elektrode und bipolarer Platte eingestellt ist. Dabei gleicht die Funktionsschicht nun die Oberflächenunebenheiten der bipolaren Platte und der Elektrode derart aus, daß infolge der leichten Verformbarkeit der Schicht das Schichtmaterial in die den Übergangswiderstand erhöhenden Kontaktlücken eingetragen wird. Infolge der elektronischen Leitfähigkeit im Bereich der Betriebstemperatur des Stapels verringert die zwischen Elektrode und bipolarer Platte eingebrachte Funktionsschicht den Übergangswiderstand des Kontaktes bipolare Platte-Elektrode beträchtlich.

Zum guten Eintrag der Funktionsschicht in die Kontaktlücken zwischen Elektrode und bipolarer Platte bei der Fügung des Stapels ist es vorteilhaft, wenn die Funktionsschicht bis zu der Temperatur, bei der die Fügung (Dichtung) des Stapels erfolgt, plastisch verformbar ist.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung können die Anoden- und/oder die Kathodenfunktionsschicht, d. h. die zwischen Anode bzw. Kathode und bipolarer Platte angeordnete Funktionsschicht, aus Fasern aufgebaute filz- oder gewebeartige Matten umfassen. Hierdurch ist die leichte Verformbarkeit der Funktionsschichten gewährleistet.

Hierbei können die Matten aus Fasern eines geeigneten Anoden- bzw. Kathodenkontakteinmaterials aufgebaut sein. Alternativ können die Matten aus geeignetem Fasermaterial aufgebaut sein, das mit geeignetem Anoden- bzw. Kathodenkontakteinmaterial beschichtet ist. Hierbei wird unter geeignetem Anoden- und Kathodenkontakteinmaterial sowie geeignetem Fasermaterial Materialien verstanden, die eine gute elektronische Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 700 und 1100°C sowie einen an die Elektroden und die metallische bipolare Platte angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Außerdem sollen diese Materialien sinteraktiv gegenüber Elektroden und metallischer bipolerer Platte sein, jedoch dabei ohne ungünstige gegenseitige Beeinflussung besonders hinsichtlich der thermischen Ausdehnung der Elektrode und der bipolaren Platte und der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode und der bipolaren Platte sein. Außerdem sollen die elektrochemische Aktivität der Elektrode und die katalytische Eigenschaft der Anode hinsichtlich der Methanoxidation oder Reformierungs- und Shifterreaktion unbeeinflußt bleiben. Des weiteren sollen diese Materialien eine Diffusionssperre für Chrom aus der bipolaren Platte bilden.

Als Kathodenkontakteinmaterial eignen sich dabei in vorteilhafter Weise leitfähige Perowskite der Lanthan-Manganate und/oder -Kobaltate und/oder -Chromate. Im besonderen eignet sich hierfür ein Lanthan-Strontium-Perowskit der chemischen Zusammensetzung  $\text{La}_{1-n} \text{Sr}_n (\text{Mn}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{Cr}_z) \text{O}_{3-y}$  oder ein Lanthan-Kalzium-Perowskit der chemischen Zusammensetzung  $\text{La}_{1-n} \text{Sr}_n (\text{Mn}_{1-y-z} \text{Co}_y \text{Cr}_z) \text{O}_{3-y}$ . Die genannten Materialien gewährleisten, daß zwischen der Kathode und der bipolaren Platte eine Funktionsschicht eingebracht ist, die die obengenannten Anforderungen erfüllt und damit zu einer erheblichen Verringerung des Übergangswiderstandes zwischen Kathode und bipolarer Platte beiträgt.

In vorteilhafter Weise kann das Anodenkontakteinmaterial einen oder mehrere der Bestandteile Ruthenium (Ru), Nickel (Ni), Nickeloxid (NiO) und Cermets aus Nickel und Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) umfassen. Hierdurch wird auch für den Kontakt zwischen Anode und bipolarer Platte ein Kontakteinmaterial geschaffen, das die bereits bezüglich des Kathodenkontakteinmaterials genannten Eigenschaften aufweist und erheblich zur Verringerung des Übergangswiderstandes zwischen Anode und bipolarer Platte beiträgt.

Als Fasermaterial, das zur Beschichtung mit dem Anoden- und/oder Kathodenkontakteinmaterial geeignet ist, können hochwarmfeste, korrosionsbeständige Materialien vorgesehen sein. Im besonderen sind dies einer der beiden Edelstähle mit den zugehörigen Werkstoffnummern DIN 1.4767 und 1.4541, die einen Chromanteil zwischen 15 und 30 Gew.-% aufweisen sollen.

In zweckmäßiger Weiterbildung der Erfindung kann die Funktionsschicht auf die Oberfläche der Elektrode und/oder auf die Oberfläche der bipolaren Platte aufgebracht werden. Hierdurch wird erreicht, daß bereits durch das Aufbringen der Funktionsschicht auf einen der beiden oder auf beide Oberflächen, zwischen denen

die Funktionsschicht angeordnet ist, ein mechanisch gut haftender Kontakt zwischen Oberfläche und Funktionsschicht erreicht wird.

Um die bei der Fügung des Stapels auftretenden Kontaktlücken zwischen Elektrode und bipolärer Platte in vorteilhafter Weise ausfüllen zu können, kann die Schichtdicke der Funktionsschicht zwischen 5 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 µm, im ungesinterten Zustand betragen. Andererseits sind sie aber noch so dünn, daß die zwischen Elektroden und bipolären Platten angeordneten Gasräume nicht verstopft werden können.

Als einfache Verfahren zur Aufbringung des Anoden- und/oder Kathodenkontakteinmaterials können ein Siebdruck- oder ein Kaltspritzverfahren verwendet sein. Bei beiden Verfahren wird das Kontakteinmaterial mit einem oder mit mehreren der handelsüblichen Zusätze organischer Binder, anorganischer Binder, Gleithilfsmittel, Dispergierhilfsmittel, Verdicker, Filmbildhilfsmittel und Lösungsmittel ergänzt. Grundsätzlich können jedoch auch andere bekannte Oberflächenbeschichtungsverfahren verwendet werden, wie z. B. das Plasma- oder Flammenspritzen, das Sputtern, das Walzen, die Elektrophorese, die elektrostatische Pulverbeschichtung, die Folienziehtechnik, die DVD/PVD-Beschichtung oder das Gießverfahren.

Zur Verbesserung der Haftung der Funktionsschicht auf der Elektrode und/oder der bipolaren Platte und zur Ausbildung einer chemischen Reaktion zwischen den Grenzflächen Elektrode, bipolare Platte/Funktionsmaterial ist es zweckmäßig, wenn die Funktionsschicht vor der Fügung (Dichtung) des Stapels wärmebehandelt wird, wobei die Temperatur vorzugsweise zwischen 500 und 1100°C liegt.

Alternativ kann die Funktionsschicht aber auch als Grünfolie, d. h. als Folie mit ungesintertem Kontakteinmaterial, in den Stapel eingebracht werden. Ebenso kann die Funktionsschicht als keramisches Flies in den Stapel eingebracht werden. Grünfolie und keramisches Flies werden bei der Fügung des Stapels gesintert.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den übrigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1 einen Ausschnitt aus einem Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel mit auf der bipolaren Platte aufgebrachten Funktionsschichten vor der Fügung;

Fig. 2 einen Ausschnitt aus dem Brennstoffzellenstapel der Fig. 1 nach der Fügung des Stapels;

Fig. 3 einen anderen Ausschnitt aus dem Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel der Fig. 1 und 2 mit auf den Elektroden aufgebrachten Funktionsschichten, vor der Fügung des Stapels, und

Fig. 4 den Ausschnitt der Fig. 3 nach der Fügung des Stapels.

Gleiche Teile in den Fig. 1 bis 4 haben gleiche Bezugssymbole.

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel 2, im folgenden kurz Stapel genannt. In dem dargestellten Ausschnitt erkennt man zwei Hochtemperaturbrennstoffzellen 4, 6 desselben Aufbaus, die jeweils ein Festelektrolytplättchen 8 und auf gegenüberliegenden Seiten des Festelektrolytplättchens 8 jeweils eine auf das Festelektrolytplättchen 8 aufgesinterte Anode 10 und Kathode 12 umfassen. Das Festelektrolytplättchen 8 besteht aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid. Die Anode 10 besteht aus einem Nickel-Zirkonoxid (YSZ)-Cermet. Die Kathode 12 be-

steht aus im Ausführungsbeispiel aus einem Lantan-Strontium-Perowskit der chemischen Zusammensetzung  $\text{La}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{MnO}_3$ . An den Rändern des Elektrolytplättchens 8 ist Fügematerial 14 mittels eines organischen Binders, welcher sich bei der Fügung des Stapels 2 verflüchtigt, haftend aufgebracht.

Zwischen den Hochtemperaturbrennstoffzellen 4, 6, im folgenden kurz Brennstoffzellen genannt, sind zwei elektrisch leitend miteinander verbundene, metallische Platten 16, 18 angeordnet, die gemeinsame die bipolare Platte bilden. Die bipolaren Platte 16, 18 besteht beispielsweise aus der im Handel erhältlichen Metallegierung unter der Bezeichnung Haynes-Alloy 230 (HA 230). Sie können aber ebenso auch aus austenitischen Stählen und hochwarmfesten korrosionsbeständigen Edelstählen, insbesondere aus den Metallegierungen mit den Werkstoffnummern DIN 1.4767 und 1.4541, die einen Chromanteil zwischen 15 und 30 Gew.-% haben, bestehen.

Auf der der Kathode 12 zugewandten Oberfläche der Platte 16 ist eine Kathodenfunktionsschicht 20 aufgebracht. Die Kathodenfunktionsschicht 20 ist im Ausführungsbeispiel eine siebgedruckte Funktionsschicht aus einem Lanthan-Strontium-Manganat-Perowskit der chemischen Zusammensetzung  $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ .

Auf der der Anode 10 zugewandten Oberfläche der bipolaren Platte 18 ist eine Anodenfunktionsschicht 22 angeordnet. Die Anodenfunktionsschicht 22 ist eine ebenfalls siebgedruckte Funktionsschicht, die aus Ni/YSZ-Cermet besteht. Das Material der beiden Funktionsschichten 20, 22 liegt im Ausführungsbeispiel in Form einer filzartigen Matte vor. Denkbar wäre es auch, aus diesen Materialien gewebeartige Matten zu verwenden.

Beide Funktionsschichten 20, 22 können alternativ auch nach dem Kaltspritzverfahren auf die Oberfläche der bipolaren Platten 16, 18 aufgebracht werden. Ebenso ist es denkbar, die Funktionsschichten 20, 22 nach andere, derzeit bekannte Oberflächenbeschichtungsverfahren aufzubringen.

Infolge der genannten Kontaktmaterialwahl und Beschaffenheit der Funktionsschichten 20, 22 sind die Funktionsschichten 20, 22 bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit, ihrer thermischen Ausdehnung und ihrer Korrosionsbeständigkeit gegenüber den sie umgebenden Materialien angepaßt. Außerdem sind die Funktionsschichten 20, 22 gut elektronisch leitend und zumindest bis zu der Temperatur, bei der die Fügung des Stapels 2 erfolgt, plastisch verformbar. Die Schichtdicke der ungesinterten Funktionsschichten wird im Ausführungsbeispiel zwischen 5 und 100  $\mu\text{m}$  eingestellt.

In Fig. 2 ist derselbe Ausschnitt aus dem Stapel 2 nach der Fügung des Stapels 2 dargestellt. Die Fügung des Stapels 2 erfolgte bei einer Temperatur von etwa 1200°C. Bei dieser Temperatur ist das Fügematerial 14 plastisch verformbar und dichtet nun gasdicht zwischen dem Festelektrolytplättchen 8 und den Rändern der Platten 16, 18. Zugleich findet bei dieser Temperatur ein Versintern des Fügematerials 14 sowohl mit dem Elektrolytplättchen 8 als auch mit den Platten 16, 18 zu einem festen Verbund statt. Die Oberfläche der Kathode 12 und der Anode 10 liegt nun teilweise direkt an der Oberfläche der Platten 16 bzw. 18 an. An diesen Stellen ergibt sich bei der Fügung des Stapels 2 von ganz alleine ein guter elektrischer Kontakt zwischen Elektrode und bipolärer Platte 16, 18. Infolge der Restwelligkeit von Elektrolytplättchen, Elektroden 10, 12 und bipolaren Platten 16, 18 würden nach der Fügung des Stapels ohne

darin eingebrachte Funktionsschichten 20, 22 Kontaktlücken an den Kontaktflächen Elektrode-bipolare Platte übrigbleiben, die nicht zum elektrischen Kontakt und damit zur Stromleitung beitragen. Diese Kontaktlücken 5 sind nun vollständig durch die Funktionsschichten 20, 22 ausgefüllt. Da sowohl das Anoden- als auch das Kathodenkontaktmaterial bis zu der Temperatur, bei der die Fügung des Stapels 2 erfolgte, plastisch verformbar waren, ließen sich die Kontaktmaterialien zusätzlich noch 10 aus den Bereichen, an denen auch ohne Funktionsschicht 20, 22 ein guter elektrischer Kontakt bestand, verdrängen und trugen damit zur Auffüllung der Kontaktlücken bei. Infolge der genannten Dickeinstellung der Funktionsschichten bleiben immer noch ausreichend große Gasräume 24 bzw. 26 über den Kathoden- und Anodenoberflächen übrig, wobei der Kathode 12 über die Kathodengasräume 24 ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch und der Anode 10 über die Anodengasräume 26 ein brennstoffhaltiges Gasgemisch zugeführt wird.

Der Übergangswiderstand, d. h. der Flächenwiderstand des Kontakts Elektrode 10, 12 — bipolare Platte 16, 18, beträgt in dem in Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel nach einer Betriebsdauer von einigen 25 Stunden weniger als 10  $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ . Dieser Wert nähert sich im fortlaufenden Betrieb des Stapels 2 asymptotisch einem noch geringfügig niedrigeren Wert an. Damit ist der Flächenwiderstand jedoch um eine Zehnerpotenz kleiner als bei Hochtemperaturbrennstoffzellenstapeln 30 ohne zwischen Elektrode und bipolärer Platte angeordnete Funktionsschichten.

In Fig. 3 ist ein anderer Ausschnitt aus demselben Stapel 2 mit zwei anderen, jedoch gegenüber der Fig. 1 baugleichen Brennstoffzellen 28, 30 vor der Fügung des 35 Stapels 2 dargestellt. Alternativ zu der in Fig. 1 dargestellten Aufbringung der Funktionsschichten 20, 22 auf die bipolaren Platte 16, 18 sind die Funktionsschichten 20, 22 hier direkt auf die Kathode 12 der Brennstoffzelle 28 bzw. auf die Anode 10 der Brennstoffzelle 30 aufgebracht worden. Die Funktionsschichten 20, 22 sind hier 40 auf die Elektroden 10, 12 kaltgespritzt worden und weisen die gleiche Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung auf wie dies schon zu den Fig. 1 und 2 beschrieben worden ist. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit der Funktionsschichten 20, 22 auf der Kathode 12 bzw. der Anode 10 wurde die Elektroden-10,12-Festelektrolytplättchen 8 mit den darauf aufgebrachten Funktionsschichten 20, 22 einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der gleichzeitig die Anode 10 und die Kathode 12 auf dem Festelektrolytplättchen 8 verfestigt wurde. Die 45 Temperatur lag dabei zwischen 500 und 1100°C.

In Fig. 4 ist der Ausschnitt aus dem Stapel 2 gemäß der Fig. 3 nach der Fügung des Stapels 2 dargestellt. Wie schon anhand Fig. 2 erläutert, stellt sich auch hier 55 mittels des Fügematerials 14 ein gasdichter Verbund von bipolaren Platten 16, 18 und den Rändern des Festelektrolytplättchens 8 ein. Auch hier liegen die Kathode 12 der Brennstoffzelle 28 und die Anode 10 der Brennstoffzelle 30 nur teilweise an den bipolaren Platten 16 60 bzw. 18 an. Wie ebenfalls schon in Fig. 2 dargestellt und zu Fig. 2 beschrieben, wird die Restwelligkeit von Anode 10 und Kathode 12 durch die Funktionsschicht 22 bzw. 20 ausgeglichen, so daß einerseits ein großflächiger Kontakt von bipolärer Platte 16, 18 und Elektroden mit 65 einem damit verbundenen kleinen Übergangswiderstand eingestellt wird und andererseits noch hinreichend große Kathoden- und Anodengasräume 24, 26 in den Rillen der bipolaren Platten 16, 18 zur Gaszu- und ab-

fuhr übrigbleiben. Auch hier stellt sich nach wenigen Betriebsstunden ein Übergangswiderstand von kleiner als  $10 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  ein, der sich während des fortdauernden Betriebs des Stapels 2 asymptotisch einem nur noch geringfügig niedrigeren Endwert nähert.

Alternativ zu den in den Fig. 1 bis 4 gezeigten Ausführungsformen kann das Anoden- und Kathodenkontaktematerial auch auf ein geeignetes Fasermaterial aufgebracht werden und dann mit diesem zusammen zwischen Elektrode 10, 12 und bipolare Platte 16, 18 des Stapels 2 eingebracht werden. Das Fasermaterial, das praktisch als eine Art Trägermaterial für das Kontaktmaterial dient, kann aus hochwarmfesten korrosionsbeständigen Materialien und dabei insbesondere beispielsweise aus einem der beiden Edelstähle mit den zugehörigen Werkstoffnummern DIN 1.4767 und 1.4541 sowie mit einem Chromanteil zwischen 15 und 30 Gew.-% bestehen.

In einer weiteren alternativen Ausgestaltung kann die Funktionsschicht auch ein geeignetes metallisches Netz umfassen, das mit dem Kontaktmaterial beschichtet ist. Bei dieser Vorgehensweise kann die Funktionsschicht auch metallische Netze unterschiedlicher Drahtstärke und Maschenweite umfassen, die mit Kontaktmaterial beschichtet sind. Dabei können die metallischen Netze zunächst beschichtet werden und dann zwischen Elektrode und bipolare Platte des Stapels 2 eingebracht werden. Alternativ können sie jedoch auch auf die Elektrode oder die bipolare Platte aufgewalzt (einkalandriert) werden und daran anschließend mit Kontaktmaterial beschichtet werden. Bedarfsweise können die Funktionsschichten auch aus mehreren Teilschichten aufgebaut sein.

In all den zuletzt genannten und nicht in einer gesonderten Figur dargestellten Ausführungsformen wird der Übergangswiderstand an der Grenzfläche Elektrode – bipolare Platte erheblich gegenüber den Ausführungen ohne diese Funktionsschichten abgesenkt. Damit sinken der resultierende Innenwiderstand des gesamten Stapsels und damit auch die elektrischen Leistungsverluste beim Betrieb eines Hochtemperaturbrennstoffzellentapels.

#### Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stapel (HTBZ-Stapel) mit mindestens einer Funktionsschicht (20, 22), die zwischen einer Elektrode (10, 12) und einer daran anliegenden bipolaren Platte (16, 18) angeordnet ist und im Bereich der Betriebstemperatur des Stapels (2) elektronisch leitend und leicht verformbar ist.
2. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (20, 22) bis zu der Temperatur, bei der die Fügung (Dichtung) des Stapels (2) erfolgt, plastisch verformbar ist.
3. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden- und/oder die Kathodenfunktionschicht (22, 20), d. h. die zwischen Anode (10) bzw. Kathode (12) und bipolärer Platte (16, 18) angeordnete Schicht, aus Fasern aufgebaute filz- oder gewebeartige Matten umfassen.
4. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Matten aus Fasern eines geeigneten Anoden- bzw. Kathodenkontaktematerials aufgebaut sind.

5. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Matten aus geeignetem Fasermaterial aufgebaut sind, das mit geeignetem Anoden- bzw. Kathodenkontaktematerial beschichtet ist.

6. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht ein geeignetes metallisches Netz umfaßt, welches mit Kontaktmaterial beschichtet ist.

7. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht metallische Netze unterschiedlicher Drahtstärke und Maschenweite umfaßt, welche mit Kontaktmaterial beschichtet sind.

8. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenkontaktematerial leitfähige Perowskite der Lantan-Manganate und/oder -Kobaltate und/oder Chromate umfaßt.

9. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch  $\text{La}_{1-n} \text{Sr}_n (\text{Mn}_{1-v-z} \text{Co}_v \text{Cr}_z) \text{O}_{3-y}$ .

10. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch  $\text{La}_{1-n} \text{Ca}_n (\text{Mn}_2 \text{Co}_v \text{Cr}_z) \text{O}_{3-y}$ .

11. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Anodenkontaktematerial einen oder mehrere der Bestandteile Ruthenium (Ru), Nickel (Ni), Nickeloxid (NiO) und Cermets aus Nickel und Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) umfaßt.

12. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, gekennzeichnet durch Fasermaterial aus hochwarmfesten, korrosionsbeständigen Materialien.

13. Hochtemperaturbrennstoffzellen-Stapel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial aus einem der beiden Edelstähle mit den zugehörigen Werkstoffnummern DIN 1.4767 und 1.4541 sowie mit einem Chromanteil zwischen 15 und 30 Gew.-% besteht.

14. Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Fügung (Dichtung) des Stapels (2) zwischen Elektrode (10, 12) und bipolärer Platte (16, 18) eine Funktionsschicht (20, 22) eingebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (20, 22) auf die Oberfläche der Elektrode (10, 12) aufgebracht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (20, 22) auf die Oberfläche der bipolären Platte (16, 18) aufgebracht wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aufbringung des Kontaktmaterials als Oberflächenbeschichtungsverfahren ein Siebdruck- oder ein Kaltspritzverfahren verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktmaterial in Abhängigkeit von dem ausgewählten Oberflächenbeschichtungsverfahren durch einen oder mehrere der handelsüblichen Zusätze organischer Binder, anorganischer Binder, Gleithilfsmittel, Dispergierhilfsmittel,

Verdicker, Filmbindehilfsmittel und Lösungsmittel ergänzt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (20, 22) vor der Fügung (Dichtung) des Stapels (2) <sup>5</sup> wärmebehandelt wird, wobei die Temperatur vorzugsweise zwischen 500 und 1100°C liegt.

20. Verfahren nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch das Einbringen der Funktionsschicht als Grünfolie.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (20, 22) im ungesinterten Zustand auf eine Schichtdicke zwischen 5 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 µm, eingestellt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (20, 22) aus mehreren Teilschichten gebildet wird.

10

15

20

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

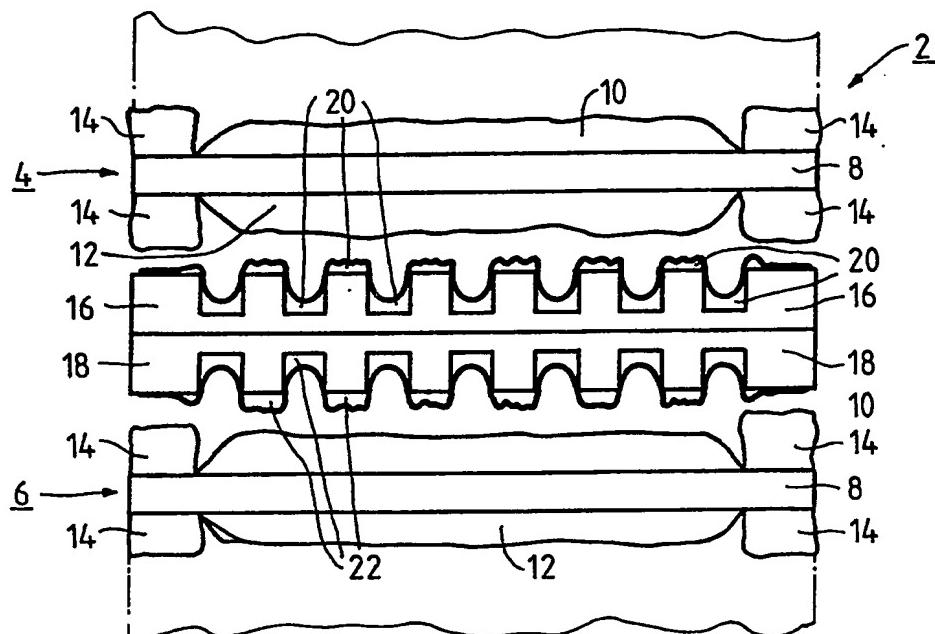


FIG 1

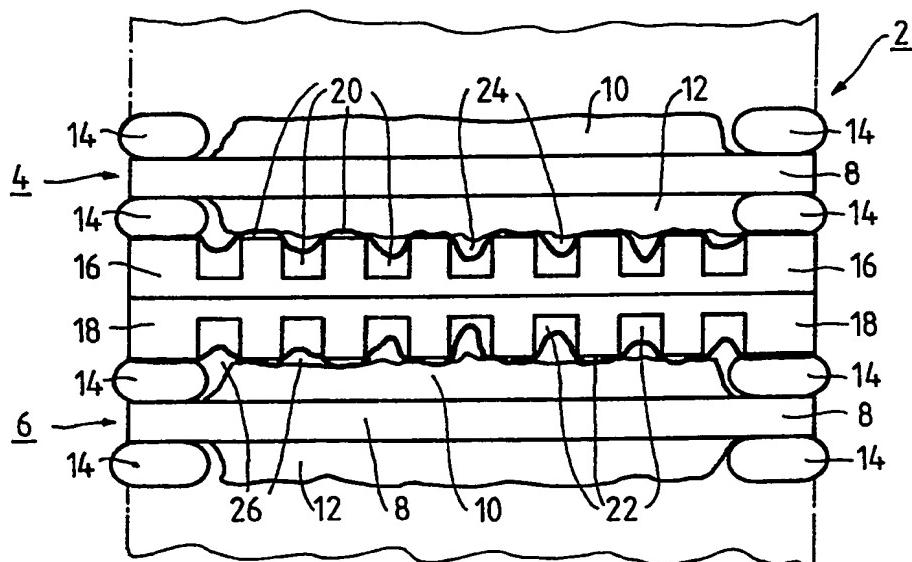


FIG 2

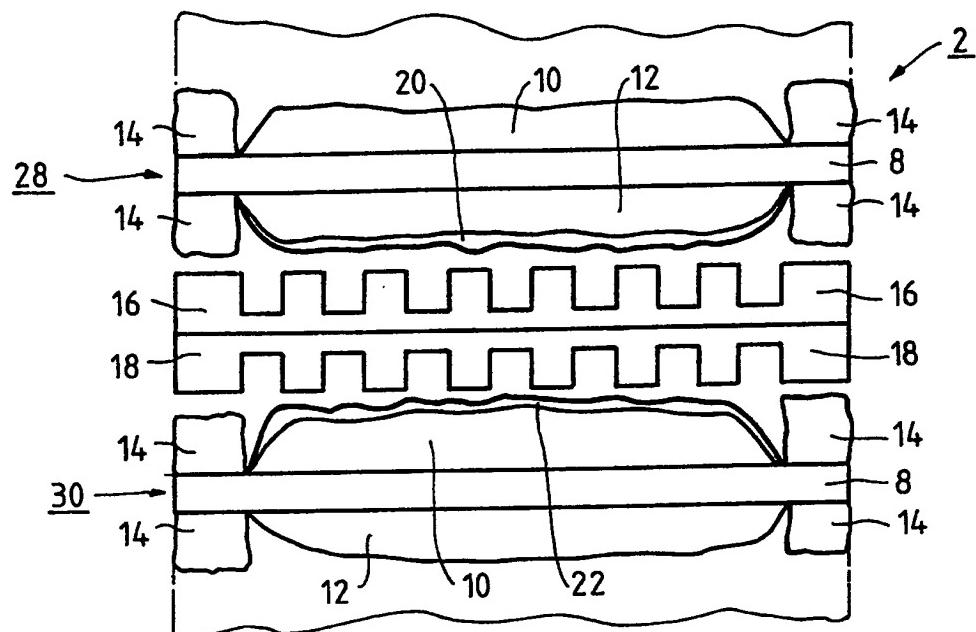


FIG 3

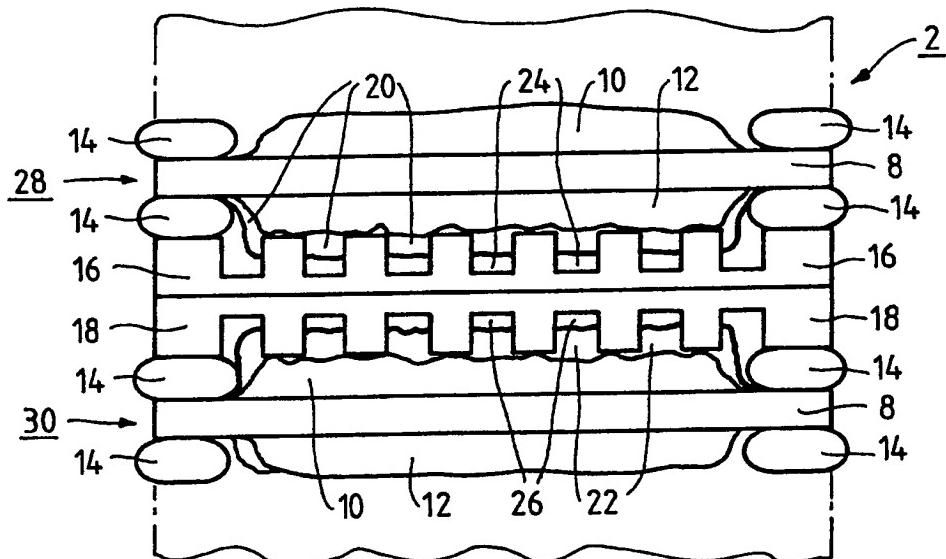


FIG 4

## Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stapel und Verfahren zu seiner Herstellung

**Publication number:** DE4237602

**Publication date:** 1994-05-11

**Inventor:** BRUECKNER BELINDA (DE); GAJEWSKI WOLFGANG DR (DE); GREINER HORST (DE); SCHNOELLER MANFRED DR (DE); IVERS-TIFFEE ELLEN DR (DE); WERSING WOLFRAM (DE); JANSING THOMAS (DE); MARTHENS THOMAS DR (DE); LANDES HARALD DR (DE); SCHIESL MARKUS (DE)

**Applicant:** SIEMENS AG (DE)

**Classification:**

- **international:** H01M8/02; H01M8/12; H01M8/24; H01M8/02;  
H01M8/12; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/12; H01M4/86;  
H01M8/04

- **european:** H01M8/02C; H01M8/12B2C2; H01M8/24B2H

**Application number:** DE19924237602 19921106

**Priority number(s):** DE19924237602 19921106

**Also published as:**



WO9411913 (A1)



EP0667042 (A1)



EP0667042 (A0)

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE4237602

In joining a high-temperature fuel cell stack there arises the basic problem of the contact over a large area of the electrode-dipole plate boundary areas. Owing to the residual ripple of the electrolyte and the electrodes fitted thereto and the resultant formation of poorly electrically conductive inter-diffusion layers at contact gaps, the overall efficiency falls owing to the resultant rise in the internal resistance of the stack. To remedy this problem the invention provides for the arrangement in a high-temperature fuel cell stack (2) of at least one functional layer (20, 22) between the electrode (10, 12) and the dipole plate (16, 18), said functional layer being electronically conductive and easily deformable at the operating temperature of the stack (2). The invention is applicable to all high-temperature fuel cell stacks.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Docket # S3 - 514  
Applic. # 10/1533,560  
Applicant: Zobly, et al.

Lerner Greenberg Sternen LLP  
Post Office Box 2480  
Hollywood, FL 33022-2480  
Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101